

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 avril 2006 (13.04.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/037929 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
H01M 8/10 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)  
H01M 2/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050816

(22) Date de dépôt international :  
6 octobre 2005 (06.10.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0410520 6 octobre 2004 (06.10.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RE-  
NAULT S.A.S [FR/FR]; 13, 15 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92100 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : CORNET,  
Nathalie [FR/FR]; 56, avenue de la Grande Ile, F-78960  
VOISINS LE BRETONNEUX (FR).

(74) Mandataire : KERNEUR, Youen; RENAULT TECH-  
NOCENTRE, Scc 00267 TCR GRA 2 36, 01, avenue du  
golf, F-78288 GUYANCOURT (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 2006/037929 A1

(54) Title: FUEL CELL WITH NON-FLUORINATED OR PARTLY FLUORINATED MEMBRANE AND METHOD FOR  
PREPARING SAID MEMBRANE

(54) Titre : PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE NON-FLUOREE OU PARTIELLEMENT FLUOREE ET PROCEDE DE  
PREPARATION DE LADITE MEMBRANE

(57) Abstract: The invention concerns a fuel cell with non-fluorinated or partly fluorinated membrane wherein said membrane  
comprises a non-fluorinated or partly fluorinated polymer and an antioxidant for protecting said polymer against the free radicals  
formed. The invention also concerns methods for obtaining such fuel cells.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une pile à combustible à membrane partiellement non-fluorée ou partiellement fluorée  
dans laquelle ladite membrane comprend un polymère non-fluoré ou partiellement fluoré et un agent anti-oxydant permettant de  
protéger ledit polymère des radicaux libres formés. La présente invention concerne également des procédés permettant d'obtenir de  
telles piles à combustible.

**Pile à combustible à membrane non-fluorée ou partiellement  
fluorée et procédé de préparation de ladite membrane**

5           La présente invention concerne le domaine des piles à combustible, plus particulièrement les piles à combustible à membrane non-fluorée ou partiellement fluorée, ainsi que des procédés permettant d'obtenir de telles membranes.

10           Les piles à combustible sont généralement formées d'un ensemble de cellules et comportent, en position centrale, un ensemble membrane-électrodes (« MEA » ou « Membrane Electrode Assembly » en langue anglaise). La membrane de cet ensemble assure un rôle essentiel dans le transport des protons d'une électrode à l'autre. Ainsi, les propriétés d'une telle membrane sont donc déterminantes pour les  
15           caractéristiques de la pile. De plus, la membrane doit répondre à de nombreux critères mécaniques et physico-chimiques (par exemple, conductivité ionique, faible perméabilité aux gaz utilisés dans la pile et séparation efficace des gaz, stabilité thermique) mais également à des critères économiques et environnementaux.

20           La plupart des membranes utilisées sont des membranes perfluorées comportant des groupements acides. Ces membranes de type perfluorées permettent en général de satisfaire à la plupart des critères techniques requis bien que leur comportement reste problématique pour des températures supérieures à 90 °C. D'autre  
25           part, la synthèse de membranes perfluorées est souvent complexe et requiert l'utilisation de dispositifs de sécurité. De plus, le recyclage des membranes perfluorées actuelles peut être un problème.

          Il a donc été proposé de développer des membranes en polymère non fluoré ou partiellement fluoré, telles que décrites par exemple  
30           dans la demande de brevet US 5,985,942.

Ces dernières années, de nombreuses membranes non-fluorées ont été développées pour une utilisation en pile à combustible. Par exemple, la demande de brevet EP 0 574 791 décrit une membrane comprenant un polyéthercétone aromatique sulfoné. Cependant, la  
5 limitation majeure de ce type de membranes comportant des chaînes de polymère carbonées est leur stabilité limitée en milieu pile à combustible. En effet, ce milieu a une température élevée et est très oxydant, à cause de la présence d'oxygène au niveau de la cathode.

Ceci a pour conséquence que la membrane utilisée en milieu pile  
10 à combustible tend à perdre ses propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques, à se fissurer et/ou à se rompre, conduisant ainsi à un faible rendement de la pile, voire à un arrêt du fonctionnement de la pile.

Il existe donc un réel besoin de disposer de membranes pour pile à combustible présentant des propriétés mécaniques et physico-  
15 chimiques satisfaisantes tout en répondant aux critères économiques et environnementaux.

La présente invention a pour objet de nouvelles membranes non-fluorées ou partiellement fluorées visant à apporter une solution aux problèmes de stabilité en milieu pile à combustible.

20 Un autre objet de la présente invention est d'obtenir une pile à combustible comprenant une membrane présentant des propriétés mécaniques et physico-chimiques satisfaisantes, ces propriétés étant conservées lors de l'utilisation prolongée en pile à combustible (5000h) tout en étant peu coûteuse et respectueuse de l'environnement.

25 La scission de chaîne est généralement précédée par la formation de radicaux libres sur les chaînes du polymère. La présente invention a encore pour objet de limiter ou d'empêcher les scissions de chaîne en inhibant les radicaux libres.

La pile à combustible selon l'invention est une pile à  
30 combustible à membrane non-fluorée ou partiellement fluorée

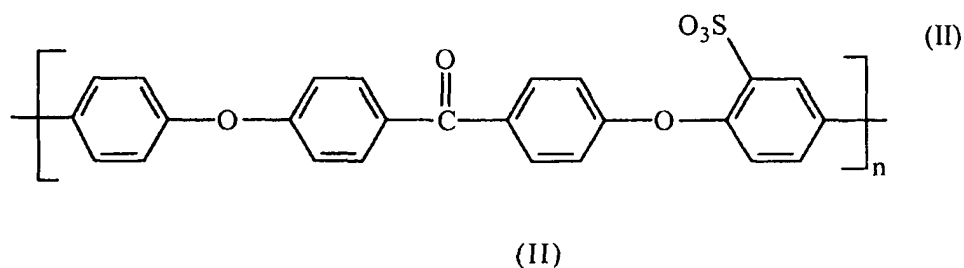
comprenant un polymère non-fluoré ou partiellement fluoré et un agent anti-oxydant permettant de protéger les chaînes du polymères de l'action des radicaux libres présents sur le polymère.

5 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée de modes de réalisation et de mise en œuvre, pris à titre d'exemples non limitatifs.

Une des réactions principales dans le processus de dégradation des membranes polymère insaturées est l'addition d'un radical HO• sur les cycles aromatiques, plus particulièrement sur les groupements, par exemple, alkyle ou alcoxy en position ortho. Les radicaux HO•  
10 peuvent également initier la rupture de liaisons telles que des liaisons -C-O-C-.

Dans le cadre de la présente invention, les membranes présentent une structure chimique sensible à la présence de radicaux  
15 HO•, de préférence des membranes carbonées sulfonées comprenant un polymère polyaromatique avec des groupements arylsulfoniques. Des exemples de tels polymères pouvant être cités incluent :

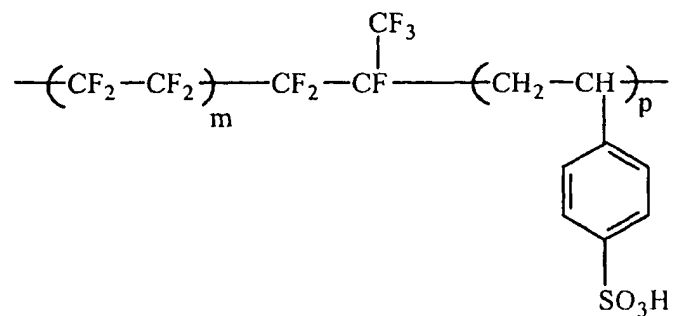
- les polymères de type polyéther cétone sulfoné (« PEK ») comprenant des motifs de formule (II), dans lequel n représente un  
20 entier allant de 20 à 500 :



- les polymères de type irradiés greffées (« FEP-g-PSSA »),  
25 correspondant au polymère de type partiellement fluoré, comprenant

4

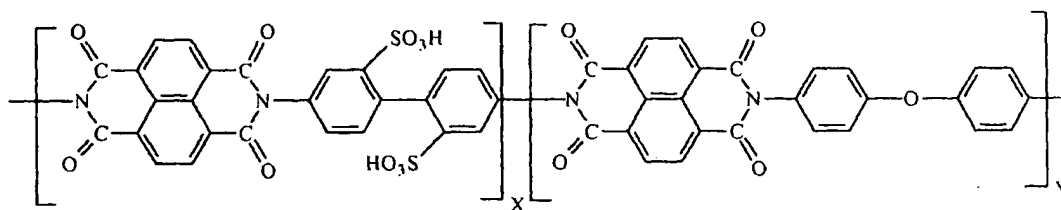
des motifs de formule (III), dans laquelle m représente un entier compris entre 5 et 10, et p un entier compris entre 3 et 10 :



(III)

5

- les polymères de type polyimide sulfoné (« PI ») comprenant des motifs de formule (IV) dans lequel X représente un entier allant de 1 à 9 avec un rapport X/Y compris entre 2/8 et 6/4 :

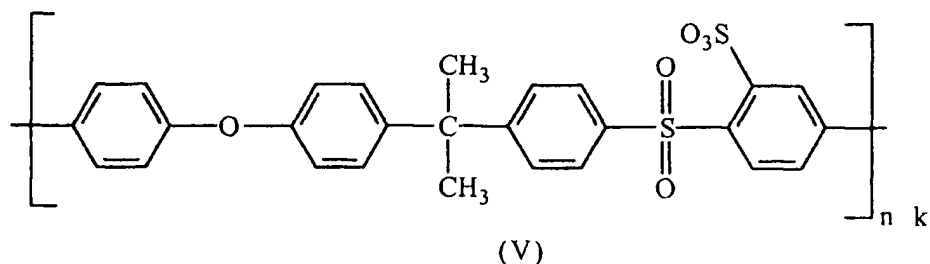


(IV)

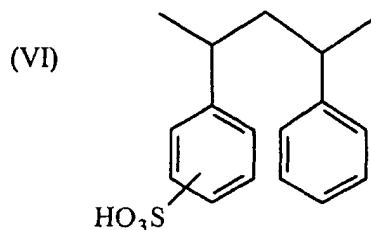
10

- les polymères de type polyaryléne éther sulfone sulfoné (« PSU ») comprenant des motifs de formule (V) dans lequel k représente un entier allant de 20 à 500:

15



- les polymères de type polystyrène-divinylbenzène acide sulfonique comprenant des motifs de formule (VI) :



5

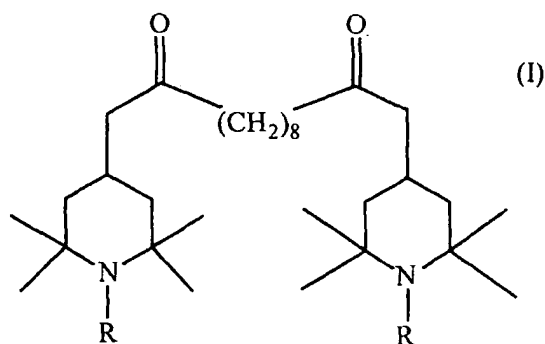
Dans la présente invention, les groupements sensibles à la rupture, présents dans les membranes, sont protégés par l'action d'un agent anti-oxydant, choisi par exemple parmi les photostabilisants de type amine encombrée (« HALS » ou « Hindered Amine Light Stabilizer » en langue anglaise).

Ces photostabilisants agissent vraisemblablement par un mécanisme d'anti-oxydation. En effet, ces amines à encombrement stérique s'oxydent facilement menant à la formation de radicaux cationiques aminés. Ces intermédiaires sont transformés, en présence d'oxygène et via différents radicaux peroxydes intermédiaires, en radicaux nitroxydes. Ces radicaux, particulièrement persistants, réagissent efficacement, en tant que neutraliseurs (« scavengers » en langue anglaise) avec les radicaux libres présents dans le polymère de la membrane. Cela a pour effet d'interrompre l'oxydation radicalaire

des chaînes du polymère et de protéger ce dernier contre la détérioration engendrée par de multiples scissions de chaînes.

Le pouvoir stabilisant des photostabilisants de type amine encombrée dépend de leur structure chimique et de leur poids moléculaire. Leur configuration définira en effet leur accessibilité au site où se trouvent les radicaux libres, c'est-à-dire leur capacité à stabiliser lesdits radicaux. Le type de stabilisant à utiliser dépendra donc de la structure et de la nature du polymère. La performance d'un couple stabilisant/polymère est par exemple déterminée expérimentalement en effectuant des tests de vieillissement en milieu pile à combustible.

Les photostabilisants de type amine encombrée peuvent par exemple être des composés de formule (I) suivante :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical acyle ou un radical alcoxy, de préférence un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Ces amines ont pour caractéristique commune un système tétraméthyl-pipéridine qui joue le rôle de capteur de radicaux libres. Le groupement -N-R devient un radical nitroxyle -NO•, puis, au cours d'un cycle dit de « Denisov », ces radicaux réagissent avec les

radicaux libres qui se forment dans le polymère exposé à son environnement.

Le photostabilisant est de préférence de faible masse moléculaire, par exemple avec un poids moléculaire allant de 300 à 600 g/mol. Ce dernier est présent en une proportion allant de 0,5 à 1 % en poids par rapport au poids de polymère.

Les piles à combustibles selon la présente invention peuvent comprendre des membranes de structures différentes.

Par exemple, l'agent anti-oxydant peut être mélangé à la solution de polymère avant l'étape de coulée permettant de réaliser la membrane. Dans ce cas, l'agent anti-oxydant est présent dans toute la membrane, ce qui permet de protéger l'intégralité de la membrane.

Une autre possibilité est, par exemple, de déposer une fine couche comprenant l'agent anti-oxydant mélangé au polymère sur une des surfaces (surface destinée à être positionnée contre la cathode) de la membrane en cours de séchage. L'insertion de l'agent anti-oxydant ne présente pas ou peu de résistance inter-faciale supplémentaire. La couche comprenant l'agent anti-oxydant et le polymère a une épaisseur allant de 2 à 10. L'avantage de ce mode de réalisation de l'invention est que la quantité d'agent anti-oxydant utilisé étant limité, le coût final de la membrane sera réduit.

### **EXEMPLE**

#### **Synthèse d'une membrane de type polyimide sulfoné :**

La synthèse d'un polyimide sulfoné de type bloc est réalisé en deux étapes dans un même réacteur.

La première étape consiste à synthétiser le bloc hydrophile par polycondensation d'un dianhydride avec une diamine sulfonée.



L'imidation s'effectue par voie thermique à 180 °C pendant 15 heures, et la diamine utilisée n'est pas sous forme acide.

La synthèse du bloc hydrophobe est réalisée lors de la deuxième étape avec l'introduction d'une diamine hydrophobe et du même dianhydride que celui utilisé dans la première étape. L'imidation thermique est effectuée à 180 °C pendant 20 heures. Le polymère bloc est obtenu en solution dans le solvant de synthèse. Le choix de solvant dépend de la nature et des différentes structures de monomères utilisés lors de la synthèse. Des exemples de solvants utilisables incluent par exemple le phénol, le 3-chlorophénol ou le formamide. Lorsque la température de la solution de polymère redescend à température ambiante, celle-ci devient visqueuse.

De manière générale, il est préférable d'introduire l'agent anti-oxydant une fois que la synthèse du polymère a été effectuée de façon à ne pas perturber cette dernière. L'agent anti-oxydant est introduit par exemple sous forme liquide dans le polymère en solution qui sera chauffée sous agitation à 85 °C.

L'agent anti-oxydant choisi doit être soluble dans le solvant utilisé dans la synthèse, comme par exemple le HALS 770 (CIBA). L'agent anti-oxydant est introduit de manière à respecter le rapport de 0,5 à 1 % en poids par rapport au poids du polymère.

La solution homogène obtenue peut ensuite être mise en forme par exemple par chauffage puis par coulée et séchage. Les conditions de mises en forme sont connues et dépendent de la nature du polymère utilisé.

Il est ainsi possible d'obtenir une membrane entièrement constituée d'agent anti-oxydant et de polymère, ou une couche plus fine qui sera déposée sur une surface de la membrane permettant ainsi de protéger la membrane d'un début de destruction de son squelette pendant les conditions de fonctionnement en pile à combustible.

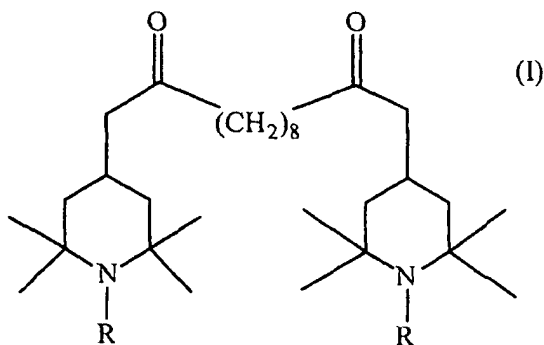
## REVENDICATIONS

1-Pile à combustible à membrane non-fluorée ou partiellement fluorée, caractérisée en ce que ladite membrane comprend un polymère non-fluoré ou partiellement fluoré et un agent anti-oxydant permettant de protéger ledit polymère des radicaux libres formés.

2- Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est un photostabilisant de type amine encombrée.

10

3- Pile à combustible selon la revendication 2, caractérisée en ce que le photostabilisant est un composé de formule générale (I) :



15

dans laquelle le groupe R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical acyle ou un radical alcoxy.

20

4- Pile à combustible selon la revendication 3, caractérisée en ce que le groupe R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

5- Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le photostabilisant de type amine encombrée possède une masse moléculaire allant de 300 à 600g/mol.

5

6- Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est présent en une proportion allant de 0,5 à 1 % en poids par rapport au poids du polymère non-fluoré ou partiellement fluoré.

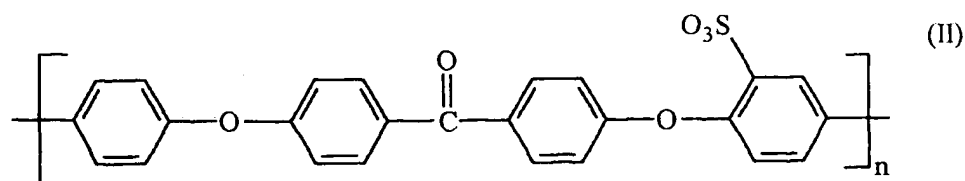
10

7- Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère non-fluoré ou partiellement fluoré est un polymère polyaromatique comprenant des groupements arylsulfoniques.

15

8- Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère non-fluoré est choisi parmi :

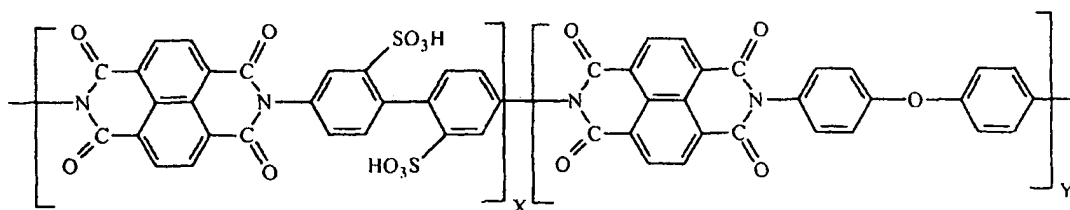
20 - les polymères de type polyéther cétone sulfoné, comprenant des motifs de formule (II), dans laquelle n représente un entier allant de 20 à 500 :



25

- les polymères de type polyimide sulfoné (« PI ») comprenant des motifs de formule (IV) dans lequel X représente un entier allant de 1 à 9 avec un rapport X/Y compris entre 2/8 et 6/4 :

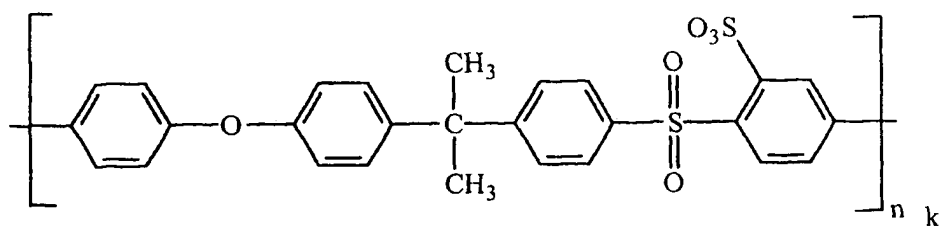
5



(IV)

- les polymères de type polyarylene éther sulfone sulfoné (« PSU ») comprenant k motifs de formule (V), dans laquelle k représente un entier allant de 20 à 500 :

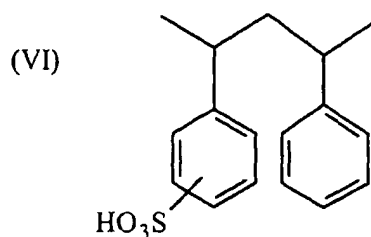
10



(V)

15

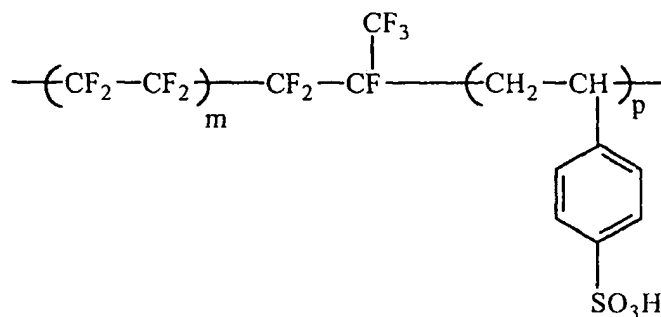
- et les polymères de type polystyrène-divinylbenzène acide sulfonique comprenant des motifs de formule (VI) :



5

9- Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère partiellement fluoré est un polymère de type irradié greffé (« FEP-g-PSSA ») comprenant des motifs de formule (III), dans laquelle m représente un entier compris entre 5 et 10, et p

10 un entier compris entre 3 et 10 :



(III)

15

10- Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la membrane est entièrement constituée d'un mélange de polymère et d'agent anti-oxydant.

11- Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la membrane comprend sur une de ses surfaces une fine couche d'un mélange de polymère et d'agent anti-oxydant.

5

12- Pile à combustible selon la revendication 11, caractérisée en ce que la couche de mélange de polymère et d'agent anti-oxydant a une épaisseur allant de 2 à 10  $\mu\text{m}$ .

10

13- Procédé de préparation d'une pile à combustible, caractérisé en ce que l'agent anti-oxydant est mélangé au polymère avant la coulée de la membrane.

15

14- Procédé de préparation d'une pile à combustible selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche de mélange de polymère et d'agent anti-oxydant est déposée sur la membrane en cours de séchage.

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050816

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/10 H01M2/16 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/78831 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY; HAHN, STEPHEN, F; REDWINE, OSCAR, D; SHANKAR) 28 December 2000 (2000-12-28) page 1, line 3 - line 10 page 3, line 8 - line 10 page 5, line 25 - line 28 page 6, line 26 - line 28 page 8, line 10 - line 24 page 9, line 10 - line 21	1, 2, 5-7, 9-13
X	WO 02/081547 A (CELANESE VENTURES GMBH; CALUNDANN, GORDON; SANSONE, MICHAEL, J; UENSAL) 17 October 2002 (2002-10-17) page 1 - page 3 page 18 - page 23 ----- -/--	1, 2, 5, 10, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2006

Date of mailing of the international search report

23/01/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050816

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 11, 5 November 2003 (2003-11-05) -&amp; JP 2003 183526 A (JSR CORP), 3 July 2003 (2003-07-03) the whole document</p> <p>-----</p>	<p>1,2,6-8, 10,13</p>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0078831	A	28-12-2000	AU 5324300 A	09-01-2001
			CA 2384373 A1	28-12-2000
			CN 1357014 A	03-07-2002
			EP 1200491 A1	02-05-2002
			JP 2003503513 T	28-01-2003
			TW 527366 B	11-04-2003
WO 02081547	A	17-10-2002	BR 0208728 A	20-07-2004
			CA 2443849 A1	17-10-2002
			CN 1511170 A	07-07-2004
			DE 10117687 A1	17-10-2002
			EP 1379572 A1	14-01-2004
			JP 2005536569 T	02-12-2005
			MX PA03009187 A	17-02-2004
			US 2004127588 A1	01-07-2004
JP 2003183526	A	03-07-2003	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050816

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

H01M8/10      H01M2/16      H01M8/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/78831 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY; HAHN, STEPHEN, F; REDWINE, OSCAR, D; SHANKAR) 28 décembre 2000 (2000-12-28) page 1, ligne 3 - ligne 10 page 3, ligne 8 - ligne 10 page 5, ligne 25 - ligne 28 page 6, ligne 26 - ligne 28 page 8, ligne 10 - ligne 24 page 9, ligne 10 - ligne 21	1, 2, 5-7, 9-13
X	WO 02/081547 A (CELANESE VENTURES GMBH; CALUNDANN, GORDON; SANSONE, MICHAEL, J; UENSAL) 17 octobre 2002 (2002-10-17) page 1 - page 3 page 18 - page 23  ----- -/-	1, 2, 5, 10, 13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 janvier 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/01/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Götz, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050816

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 2003, no. 11,  5 novembre 2003 (2003-11-05)  -&amp; JP 2003 183526 A (JSR CORP),  3 juillet 2003 (2003-07-03)  le document en entier  -----</p>	<p>1,2,6-8,  10,13</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/050816

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0078831	A	28-12-2000	AU 5324300 A	09-01-2001
			CA 2384373 A1	28-12-2000
			CN 1357014 A	03-07-2002
			EP 1200491 A1	02-05-2002
			JP 2003503513 T	28-01-2003
			TW 527366 B	11-04-2003
WO 02081547	A	17-10-2002	BR 0208728 A	20-07-2004
			CA 2443849 A1	17-10-2002
			CN 1511170 A	07-07-2004
			DE 10117687 A1	17-10-2002
			EP 1379572 A1	14-01-2004
			JP 2005536569 T	02-12-2005
			MX PA03009187 A	17-02-2004
			US 2004127588 A1	01-07-2004
JP 2003183526	A	03-07-2003	AUCUN	